

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80970

(P 2 0 0 2 - 8 0 9 7 0 A)

(43) 公開日 平成14年 3月22日 (2002. 3. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>1</sup>	(参考)
C23C 16/509		C23C 16/509		2K009
C08J 7/06	CER	C08J 7/06	CER	Z 4F006
	CEZ		CEZ	4K030
C23C 16/44		C23C 16/44		B
G02B 1/11		G02C 7/02		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-273759 (P 2000-273759)

(22) 出願日 平成12年 9月 8日 (2000. 9. 8)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2丁目 4番 4号

(72) 発明者 林 秀樹

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学  
工業株式会社内

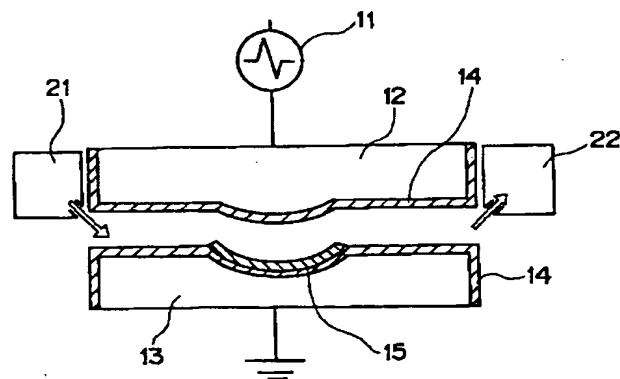
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止層を有する光学物品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価に異形状の光学物品の表面に反射防止層を形成する方法の提供。

【解決手段】 対向して配置された放電電極及び対向電極の間に、三次元形状を有する成形品を配置し、放電プラズマを発生させて該成形品の表面に反射防止層を形成する光学物品の製造方法において、放電電極及び対向電極が該成形品と嵌合する形状を有していることを特徴とする反射防止層を有する光学物品の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向して配置された放電電極及び対向電極の間に、三次元形状を有する成形品を配置し、放電プラズマを発生させて該成形品の表面に反射防止層を形成する光学物品の製造方法において、放電電極及び対向電極が該成形品と嵌合する形状を有していることを特徴とする反射防止層を有する光学物品の製造方法。

【請求項 2】 大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間に、放電電流密度が  $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$  となるように電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、多層反射防止層を積層することを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法。

【請求項 3】 上記対向電極間にパルス化された電界を印加することを特徴とする請求項 2 に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法。

【請求項 4】 上記パルス化された電界の印加における電圧立ち上がり時間が  $100 \mu\text{s}$  以下で、かつ、パルス電界の強さが  $1 \sim 100 \text{ kV/cm}$  の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法。

【請求項 5】 上記パルス化された電界の周波数が  $0.5 \sim 100 \text{ kHz}$  であり、かつ、その 1 つのパルス継続時間が  $1 \sim 1000 \mu\text{s}$  であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層反射防止層を有する光学物品の製造方法に関し、さらに詳しくは眼鏡レンズやカメラレンズ等に有用な多層反射防止層を有する異形光学物品の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、眼鏡やカメラのレンズ等は、外光の表面反射が問題となっている。特に、近年、プラスチックレンズの薄型化による高屈折率化や、非球面化に伴うレンズの曲率の拡大から反射像が目立つようになってきた。こうした問題に対して、表面反射を抑えるために、スパッタリング法やイオンビームアシストを伴う蒸着法により多層反射防止層をコーティングすることが提案されている（例えば、特開平 9-211203 号公報、特開平 9-127306 号公報）。しかしながら、これらのプロセスは、真空を必要とするため、生産性が低くコストが高くなるという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、安価に異形状の光学物品の表面に反射防止層を形成する方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を

解決すべく鋭意研究した結果、放電プラズマを発生させる電極面を成形品と嵌合する形状にすることにより、好適に反射防止層を設けることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明の第 1（請求項 1 の発明）は、対向して配置された放電電極及び対向電極の間に、三次元形状を有する成形品を配置し、放電プラズマを発生させて該成形品の表面に反射防止層を形成する光学物品の製造方法において、放電電極及び対向電極が該成形品と嵌合する形状を有していることを特徴とする反射防止層を有する光学物品の製造方法である。

【0006】また、本発明の第 2（請求項 2 の発明）は、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間に、放電電流密度が  $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$  となるように電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、多層反射防止層を積層することを特徴とする第 1 の発明に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法である。

【0007】また、本発明の第 3（請求項 3 の発明）は、上記対向電極間にパルス化された電界を印加することを特徴とする第 2 の発明に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法である。

【0008】また、本発明の第 4（請求項 4 の発明）は、上記パルス化された電界の印加における電圧立ち上がり時間が  $100 \mu\text{s}$  以下で、かつ、パルス電界の強さが  $1 \sim 100 \text{ kV/cm}$  の範囲であることを特徴とする第 3 の発明に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法である。

【0009】また、本発明の第 5（請求項 5 の発明）は、上記パルス化された電界の周波数が  $0.5 \sim 100 \text{ kHz}$  であり、かつ、その 1 つのパルス継続時間が  $1 \sim 1000 \mu\text{s}$  であることを特徴とする第 3 又は 4 の発明に記載の反射防止層を有する光学物品の製造方法である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明で用いられる三次元形状を有する成形品の材質は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びその共重合体、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネイトの重合体、ポリエステル、不飽和ポリエステル、アクリロニトリルスチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ハロゲン（ただし、フッ素を除く）及び水酸基を有するモノまたはジ（メタ）アクリレートとイソシアネート化合物との重合体またはその共重合体等から任意に選択された材料からなる基材を用いることができる。ポリエステルの中では、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0012】本発明で用いられる三次元形状を有する成形品の形状としては、例えば、眼鏡レンズやカメラレン

10

20

30

40

50

ズを構成する曲面を有する形状のものが挙げられる。これらのプラスチックレンズ等は、従来のガラスレンズに比べて軽量であるという利点を有しているが、その反面、硬度が低いため傷につきやすく、溶媒に侵されやすいことや帯電している埃を吸着しやすい等の欠点もまた有している。上記の基材にはその表面にプラスチック基材の欠点をカバーするようなコーティング処理を目的に応じて施してもよい。

【0013】本発明の光学物品の表面に設ける反射防止層としては、 $TiO_2$ 層と $SiO_2$ 層との積層体を用いることが好ましい。上記積層体は、基材上に屈折率の高い $TiO_2$ 層（屈折率：約1.8～2.2）が形成され、該 $TiO_2$ 層上に屈折率の低い $SiO_2$ 層（屈折率：約1.4～1.5）が形成された2層積層体、さらに、この2層積層体上に、 $TiO_2$ 層及び $SiO_2$ 層がこの順序で形成された4層積層体、さらにこの4層積層体上に、 $TiO_2$ 層及び $SiO_2$ 層がこの順序で形成された6層積層体が挙げられ、特に、4層積層体、6層積層体が好ましい。このような4層積層体又は6層積層体の反射防止層を設けることにより、特定波長の光の反射率を低くすることができる。上記反射防止層の厚みは、反射防止の性能が発現される厚みであれば特に限定されず、透明素材の場合は、透過率の点から膜厚は薄い方が好ましい。

【0014】反射防止効果を期待する可視光線の波長領域は、380～780nmであり、特に視感度の高い450～650nmの範囲にあるので、反射防止層の膜厚が波長550nmに対応できる膜厚を中心に±30%の範囲に設定されれば、可視光線に対する反射防止効果が十分に期待される。

【0015】2層以上の薄膜で反射防止層を形成する場合は、入射光の波長を $\lambda$ とすると、最上層（表面層）を低屈折率材料の $\lambda/4$ 膜近辺となるようにし、基材上から高屈折率材料と低屈折率が交互に配置されることが好ましい。ここで、表面から2層目以降の膜厚は、波長450～650nmでの反射率が小さくなるように設定され、屈折率との兼ね合いになるが、一般に $\lambda/2$ 膜以下の厚さとなる。これにより、単層の反射防止層よりも低反射の波長領域を広げることができる。

【0016】上記反射防止層の積層方法は、プラズマ化学蒸着法（以下、CVD）が用いられ、好ましくは、常圧プラズマCVD法によって成膜されるものである。

【0017】反射防止層の $TiO_2$ 層は、 $Ti$ 原料を気化させ、キャリアガス（ $Ar$ 単独ガス又は $O_2$ ガスとの混合ガス）と混合した後、常圧プラズマCVD法により基材上又はすでに積層された $SiO_2$ 層上に成膜することによって形成される。上記 $SiO_2$ 層は、 $Si$ 原料を気化させ、キャリアガス（ $Ar$ もしくは $N_2$ の単独ガス又はこれらの混合ガス；これらのガスと $O_2$ ガスとの混合ガス）と混合した後、常圧プラズマCVD法によりすでに積層された $TiO_2$ 層上に成膜することによって形

成される。

【0018】本発明において、基材の表面に反射防止層を製造する方法は、大気圧近傍の圧力下、金属化合物を含むガス雰囲気中で、対向電極間に放電電流密度が0.2～300mA/cm<sup>2</sup>となるように電界を印加することにより、放電プラズマを発生させ、多層反射防止層を形成することを特徴とする。

【0019】以下に、常圧プラズマCVD法による多層反射防止層について詳述する。下記条件で反射防止層を成膜した時、スパッタリング同等の膜質が得られることになるため、生産性も非常に高い。

【0020】上記反射防止層の形成方法において、大気圧近傍の圧力とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4$  Paの圧力を言い、中でも、圧力調整が容易で装置構成が容易となる $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$  Paの圧力範囲とすることが好ましい。

【0021】また、本発明における電極間の放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値を言い、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

【0022】また、電極間にパルス電界を形成する場合には、パルス化された電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0023】本発明における上記反射防止層の形成方法（以下、薄膜形成方法という場合がある）においては、上記対向電極の少なくともいずれか一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極の対向面に設置された固体誘電体と他方の電極との間、又は、対向電極の双方の対向面に設置された固体誘電体の間に、基材を配置して処理を行うようにすることが好ましい。

【0024】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記の理由により、放電電流密度がプラズマ密度を反映する。金属化合物を含むガス雰囲気の大気圧近傍の圧力下においては、電極間の放電電流密度を前記した0.2～300mA/cm<sup>2</sup>の範囲とすることにより、金属化合物をプラズマ励起させ、かつ、そのプラズマをグロー放電状態に保ち、反射防止層の形成に至らせることが可能となる。

【0025】一般にプラズマ中の電子密度、いわゆる、プラズマ密度は、プローブ法や電磁波法によって測定されるが、大気圧近傍の圧力では、電極間の放電は、元来、アーク放電に移行し易いので、探針をプラズマ中に挿入するプローブ法では、探針にアーク電流が流れてしまい、正確な測定はできない。また、発光分光分析やレーザ吸光分析などによる電磁波法は、ガスの種類によって得られる情報が異なるので分析が困難である。

【0026】一方、大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電においては、低ガス圧放電に比して、ガス分子密度

が大きいので、電離後、再結合までの寿命が短く、電子の平均自由行程も短い。そのため、グロー放電空間が電極に挟まれた空間に限定されるという特徴があるため、プラズマ中の電子はそのまま電極を通して電流値に変換され、電子密度（プラズマ密度）は放電電流密度を反映した値であると考えられ、本発明者等の実験によると、この放電電流密度により、薄膜形成制御が可能であることが判明している。

【0027】図1に、本発明者らが用いた放電プラズマ発生装置と、その放電電圧および放電電流の測定に用いた測定回路図を示す。

【0028】この放電プラズマ発生装置においては、平行平板型の一对の電極1、2間にパルス電源3からkVオーダーのパルス化された電界を印加することにより、電極1、2間にパルス電界を形成するとともに、その一方の電極2の対向面には固体誘電体4を設置した。

【0029】そして、一方の電極2とアース電位間に抵抗5を直列接続し、その抵抗5の両端をBNC端子6を介してオシロスコープ7に接続することにより、抵抗5の両端の電圧値を測定して、その抵抗5の抵抗値を用いて放電電流に換算した。

【0030】また、放電電圧は、電極1の電位を高圧プローブ8により1/1000に減衰させた上で、BNC端子9～オシロスコープ7によってアース電位との電位差を計測することによって測定した。

【0031】この測定回路においては、パルス電界による放電電流が高速に通電・遮断を繰り返しているので、測定に供したオシロスコープ7は、そのパルスの立ち上がり速度に対応したナノ秒オーダーの測定が可能な高周波オシロスコープ、具体的には、岩崎通信社製オシロスコープDS-9122とした。

【0032】また、放電電圧の減衰に用いた高圧プローブ8は、岩崎通信社製高圧プローブSK-301HVとした。

【0033】測定結果を図2に例示する。図2において波形1が放電電圧であり、波形2が放電電流を表す波形である。パルス電界の形成による放電電流密度は、この波形2のピーク・ピーク値の電流換算値を電極対向面の面積で除した値である。

【0034】さて、本発明の薄膜形成方法において、金属化合物を含むガス雰囲気中で、且つ、大気圧近傍の圧力下で、電極間における放電電流密度が、 $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ である範囲を比較的容易に実現するには、対向電極間にパルス化された電界を印加する方法を挙げることができる。

【0035】大気圧近傍の圧力下においては、通常的交流電界を印加する方法では、上記放電電流密度が $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 以下の低い範囲しか達成されず、金属元素含有薄膜が形成されるような金属化合物のプラズマを維持することは難しい。実際に大気圧近傍の圧力下では、

ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外のガスでは、安定してグロー放電状態が継続されず、瞬時にアーク放電に移行してしまうことが知られている。

【0036】そこで、本発明においては、電極間にパルス化された電圧を印加することにより、電極間の放電をグロー放電からアーク放電に移行する前に停止させる。電極間にこのような周期的なパルス電界を形成することにより、微視的にパルスのグロー放電が繰り返し発生し、結果としてグロー放電状態が継続することになる。

【0037】以上のように、大気圧近傍の圧力下で、しかも、金属化合物を含有する雰囲気中では、電極間にパルス化した電界を印加することにより、安定したグロー放電状態で放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ である放電プラズマを長期に渡って発生させ、反射防止層の形成に至らせることができるのである。

【0038】本発明において、反射防止層に使用される金属化合物は、特に限定されないが、グロー放電において、電子密度を大きくして、効率的にガスを分解させ、薄膜形成能力を高めるという観点から、ジメチルシラン； $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ 、テトラメチルシラン； $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、テトラジメチルアミノチタン； $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ などの有機金属化合物、モノシラン； $\text{SiH}_4$ 、ジシラン； $\text{Si}_2\text{H}_6$ などの金属水素化合物、二塩化シラン； $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、三塩化シラン； $\text{SiHCl}_3$ 、塩化チタン； $\text{TiCl}_4$ などの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシラン； $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシシラン； $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトラエトキシチタン； $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシチタン； $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ などの金属アルコキシドなどをを用いることが好ましい。安全性を考慮すると、これらの中でも、金属水素化合物、金属アルコキシドが、常温、大気中で、発火、爆発の危険性がないことから好ましく、腐食性、有害ガスの発生がないことから、金属アルコキシドが更に好ましい。

【0039】金属化合物を放電空間へ導入するには、金属化合物は、常温常圧で、気体、液体、固体のいずれの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、減圧等の手段により気化させて使用される。

【0040】金属化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタンなどの常温で液体で、沸点が $200^\circ\text{C}$ 以下である金属アルコキシドが本発明の薄膜形成方法に好適である。上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、溶媒には、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用されても構わない。上記の希釈溶媒は、グロー放電において、分子状、原子状に分解されるため、形成される薄膜に対する影響は無視できる。

【0041】上述の「金属化合物を含むガス雰囲気」と

は、金属化合物がプラズマ放電するガス雰囲気中に濃度の如何を問わず、一つの成分として含まれていることを意味し、ガス雰囲気が金属化合物単独で占有されていても構わない。

【0042】しかし、経済性、安全性の観点から、上述の金属化合物は、単独雰囲気ではなく、以下に例示されるような希釈ガスによって希釈されていることが好ましい。

【0043】上記希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、窒素などが挙げられ、これらの少なくとも1種の混合物が使用される。

【0044】更に、高密度プラズマを得るには、多くの電子を有する化合物（分子量の大きい化合物）の存在下で、ガスを分解することが有効であり、それは、上記希釈ガスにも適用できる。

【0045】従って、本発明に使用する希釈ガスは、分子量が10以上であることが好ましい。分子量が10未満であるヘリウムのような気体を希釈剤として使用した場合は、グロー放電が継続しても、電子密度の低い放電状態しか達成できず、薄膜の形成には至らないか又は、形成速度が遅すぎて不経済な結果となる。

【0046】よって、プラズマ放電を行う雰囲気ガスの組成は、金属化合物0.0001~10体積%とアルゴン及び/又は窒素99.9999~90体積%からなる混合ガスであることが好ましい。金属化合物が0.0001体積%未満の場合は、高密度プラズマが得られ難く、薄膜形成効率が悪くなり、10体積%を超えても、薄膜形成速度に著しい向上が現れる訳ではなく、経済的に不利になるからである。

【0047】上記薄膜形成方法において、放電プラズマを発生させるために使用する電極の材質としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、あるいは金属間化合物等を挙げることができる。

【0048】また、上記電極は電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、電極間の距離がほぼ一定となる構造であることが好ましく、この条件を満たす電極構造としては、三次元形状を有する異形成品品の金型またはそこから採られたレプリカを用い、該形成品と嵌合する形状である必要がある。但し、電極には後述する固体誘電体を設置するため、型を固体誘電体の厚み分、広げ必要がある。

【0049】また、本発明においては、上記電極の対向面の一方または双方に固体誘電体を設置することが好ましい。また、固定誘電体によって覆われずに電極どうしが直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなるため、固体誘電体はこれを設置する側の電極に密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。

【0050】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフ

ィルム状でもよいが、厚みが0.5~5mm程度であることが好ましく、厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生することがある。

【0051】この固体誘電体の材質は、例えば、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等金属化合物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

10 【0052】ただし、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同）であることが好ましい。このような誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。

【0053】また、放電電流密度が0.2~300mA/cm<sup>2</sup>である放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いると有利である。

20 【0054】比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタン5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

30 【0055】本発明における一対の電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマの利用目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmとすることが好ましい。1mm未満ではその間に発生するプラズマを表面処理等に利用する際の基材の配置のための空隙を設けるのに不十分なことがあり、50mmを越えると均一な放電プラズマを発生させるににくい。

40 【0056】本発明において、電極間にパルス電圧を印加する場合、そのパルス波形は特に限定されるものではないが、図3の(A)、(B)に例示するようなインパルス型や、(C)に例示するような方形波型、(D)に例示するような変調型等を用いることができる。この図3には印加電圧が正負の繰り返しであるものを例示したが、正、又は、負のいずれかの極性のみのパルス電圧、所謂、片波状のパルス電圧を印加してもよい。

【0057】本発明において、電極間に印加するパルス電圧は、そのパルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短い程、プラズマ発生の際のガスの電離が、効率よく行われる。

50 【0058】特に、電極間に印加するパルス電圧の立ち上がりは、100μs以下とすることが好ましい。100μsを超えると、放電状態がアーク放電に移行し易く、不安定なものとなる。また、このような高速立ち上がり時間のパルス電界によって電子密度の高い放電状態を実現する効果がある。

【0059】パルス電圧の立ち下がり時間は、特に限定されないが、立ち上がり時間と同程度に高速であることが好ましく、より好ましくは $100\mu s$ 以下である。

【0060】また、立ち上がり／立ち下がり時間の下限は、特に限定されないが、電源装置等を勘案すると $40ns$ 以上が現実的である。

【0061】なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化の向きが連続して正である時間をいい、立ち下がり時間とは、電圧変化の向きが連続して負である時間を指すものとする。

【0062】また、電極間に形成するパルス電界は、そのパルス波形、立ち上がり及び立ち下がり時間、及び、周波数を適宜に変調されていてもよい。また、パルス電界は、周波数が高く、パルス幅が短い方が、高速連続薄膜形成には適している。

【0063】本発明において電極間に印加するパルス電界の周波数は、 $0.5\sim 100kHz$ の範囲とすることが好ましい。 $0.5kHz$ 未満であると、薄膜形成速度が遅すぎて現実的ではなく、 $100kHz$ を超えると、アーク放電が発生し易くなる。パルス電界の周波数は、より好ましくは $1kHz$ である。

【0064】また、パルス電界におけるパルス継続時間は、 $1\sim 1000\mu s$ であることが好ましく、より好ましくは $3\sim 200\mu s$ である。 $1\mu s$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $1000\mu s$ を超えるとアーク放電に移行し易くなる。

【0065】ここで、パルス継続時間とは、図4に例示するように、ON・OFFが繰り返されるパルス電界における、1つのパルス波形の連続持続時間を言い、図4(a)の波形ではパルス継続時間＝パルスデューティ時間であるが、図4(b)の波形では複数のパルスを含んだ、オンが継続する時間を言う。

【0066】さらに、本発明において、パルス電界の強さは、放電プラズマの利用目的等によって適宜に選択されるが、 $1\sim 100kV/cm$ とすることが望ましい。 $1kV/cm$ 未満であると、薄膜形成速度が遅くなり、 $100kV/cm$ を超えると、アーク放電が発生するために好ましくない。

【0067】なお、本発明における薄膜形成方法において用いられるパルス電界は、直流電界を重畳することを妨げない。

【0068】本発明における薄膜形成方法は、以上説明した本発明に固有の放電プラズマの発生方法により対向電極間に発生させたプラズマを利用するものであり、対向電極間、又は、一方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体と他方の電極との間、もしくは双方の電極の対向面に固体誘電体を設置する場合には、その固体誘電体同士の間、処理すべき基材を配置する。

【0069】本発明の方法においては、薄膜形成処理す

べき基材を加熱したり冷却してもよいが、室温でも充分に処理できる。

【0070】本発明の反射層を有する成形品の反射防止層の表面には、さらに、防汚層を形成することができる。上記防汚層としては、フッ素系シランカップリング剤を、スピンコーター、ディッピング装置、マイクログラビアコーター等の塗工装置によって、上記反射防止層上に塗工、乾燥することにより形成される。

【0071】上記防汚層は、例えば、防汚剤を溶剤によって希釈したものを、スピンコーター、ディッピング装置、マイクログラビアコーター等によって塗工することにより形成することができる。なお、スピンコーター、ディッピング装置を使用する場合は、連続処理ができずバッチ処理となる。

【0072】上記フッ素系シランカップリング剤の市販品としては、例えば、信越化学社製コート剤「KP-801M」( $CF_3(CF_2)_2C_2H_4Si(NH_2)_2$ )、東芝シリコン社製( $CF_3(CF_2)_2C_2H_4Si(OC_2H_5)_2$ )の $100\%$ 溶液]等が挙げられる。上記コート剤「KP-801M」は溶剤TFB〔成分：1, 3-ビス(トリフロロメチル)ベンゼン、セントラル硝子社製〕で希釈して使用される。

【0073】従来の大気圧近傍での放電である熱プラズマは、基材への損傷が大きいため、耐熱性の低い基材上への薄膜形成には適用できなかったが、本発明は、パルス状の電界を加えることにより、熱プラズマに移行する前に、電界をOFFすることで、低温プラズマを発生可能とし、耐熱性の低い基材にも適用可能とした。また、電極形状を異形成品品に対応した形状とすることで、異形成品品表面に均一な厚さの薄膜を形成することができる。

【0074】

【実施例】以下、実施例をあげて、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0075】実施例1

図5に示されるような放電プラズマ処理装置を使用して反射防止層を形成した。図5において、処理装置は、電源11、上部放電電極12、下部接地電極13、固体誘電体14、基材15、ガス吹き出しノズル21、ガス吸い込みノズル22から構成されている。

【0076】 $TiO_2$ 層と $SiO_2$ 層の反射層の形成において、上部放電電極12及び下部接地電極13は直径 $140mm$ で、表面を比誘電率16の二酸化ジルコニウム誘電体14で被覆して、中心に基材15が嵌合するような凹凸を有するように成形され、上下の電極間を $2mm$ 間隔にして配置し、下部接地電極の凹部の上に処理する基材15として、射出成形された屈折率1.57のポリカーボネートのレンズの光学物品素材を配置した。

【0077】ガス吹き込みノズル21からテトラソブ

ロボキシチタン：アルゴン＝0.1：99.9（体積比）の混合気体を1分間導入した後に、上部電極12と下部電極13との間に、電圧 $V_{p-p}=4\text{ kV}$ 、周波数3.5 kHzのパルス電界を印加し、放電プラズマ発生空間に2秒間放電して二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）薄膜12.0 nmをレンズ表面に形成した。

【0078】引き続いて、テトラエトキシシラン：窒素：アルゴン：酸素＝0.2：67.8：16：16（体積比）の混合気体を1分間導入した後に、上部電極12と下部電極13との間に、電圧 $V_{p-p}=12\text{ kV}$ 、周波数4 kHzのパルス電界を印加し、放電プラズマ発生空間に3.7秒間放電して二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）薄膜33.6 nmを上記 $\text{TiO}_2$ 薄膜表面に積層した。

【0079】さらに、上記と同様の方法にて、 $\text{TiO}_2$ 薄膜119.6 nm（放電時間20秒）を積層し、さらに $\text{SiO}_2$ 薄膜89.8 nm（放電時間10秒）を積層し、4層の反射防止膜を得た。得られた反射防止膜の分光反射率特性を図9に示した。

#### 【0080】実施例2

射出された屈折率1.49のポリメチルメタクリレート（PMMA）を光学物品用素材として用い、実施例1と同様に、光学物品の表面に対してその表面側から空気側に向かって、 $\text{TiO}_2$ 薄膜と $\text{SiO}_2$ 薄膜を交互に積層した6層の反射膜を設けた。膜厚は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の順に、19.8 nm、29.7 nm、84.3 nm、10.9 nm、35.1 nm、100.3 nmとした。得られた反射防止膜の分光反射率特性を図10に示した。

#### 【0081】比較例1

射出された屈折率1.49のポリメチルメタクリレート（PMMA）を光学部品用素材として用い、この光学部品を真空槽に入れ、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した後、電子ビーム蒸着法により、光学物品の表面に対してその表面側から空気側に向かって、 $\text{TiO}_2$ 薄膜と $\text{SiO}_2$ 薄膜とを交互に積層した6層の反射膜を設けた。膜厚は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ の順に、19.8 nm、29.7 nm、84.3 nm、10.9 nm、35.1 nm、100.3 nmとした。得られた反射防止膜の分光反射率特性は実施例2の図10と同等であったが、成膜コストは、約10倍であった。

#### 【0082】

【発明の効果】本発明の反射防止層を有する光学物品の製造方法は、常圧低温プラズマを用いているので、耐熱性の低い基材にも適用可能であり、また、電極形状を異形成品品に対応した形状とすることで、異形成品品表面に均一な厚さの薄膜を形成することができる。さらに、従来法のような真空装置を用いない方法で製造されるため、反射性能に優れたレンズの光学物品が安価に得られる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた放電プラズマ発生装置とその放電電圧及び放電電流の測定に用いた測定回路図の一例を示す説明図である。

【図2】図1の装置により得られた放電電圧（波形1）と放電電流（波形2）の測定結果を示す説明図である。

【図3】本発明において一對の電極間に印加するパルス電圧の波形の例を示す説明図である。

【図4】本発明で言うパルス電界継続時間の説明図である。

20 【図5】本発明の実施例で用いた放電プラズマ発生装置の構成を示す模式図である。

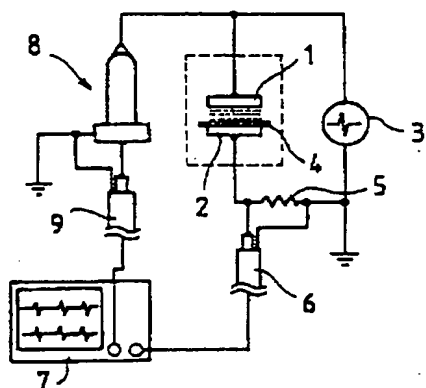
【図6】実施例1で得られた反射防止膜の反射率特性の図である。

【図7】実施例2で得られた反射防止膜の反射率特性の図である。

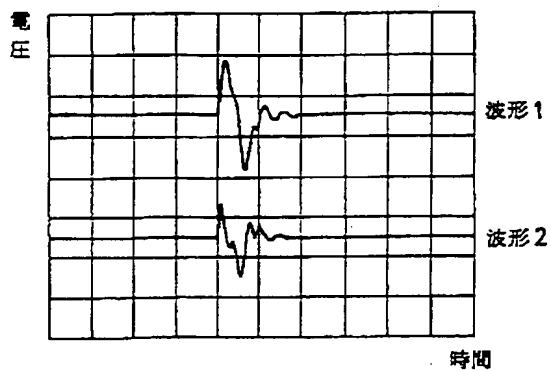
#### 【符号の説明】

- 1、2 電極
- 3 パルス電源
- 4 固体誘電体
- 5 抵抗
- 6、9 BNC端子
- 7 オシロスコープ
- 8 高圧プローブ
- 11 電源
- 12 上部電極
- 13 下部電極
- 14 固体誘電体
- 15 基材
- 21 吹き出しノズル
- 40 22 吸い込みノズル

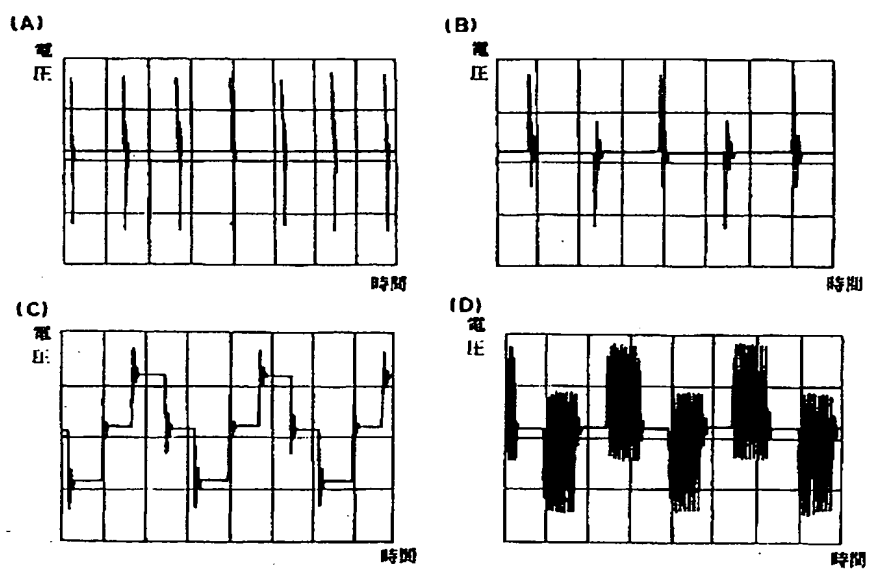
【図 1】



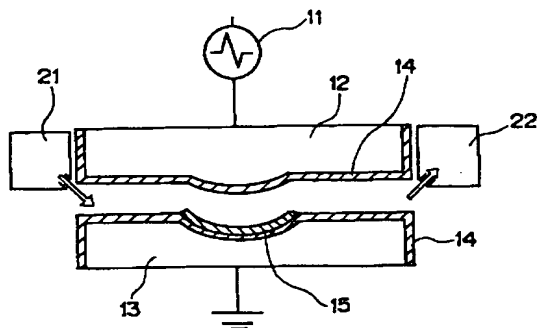
【図 2】



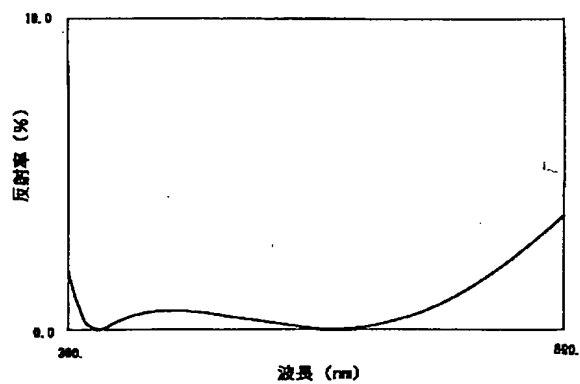
【図 3】



【図 5】

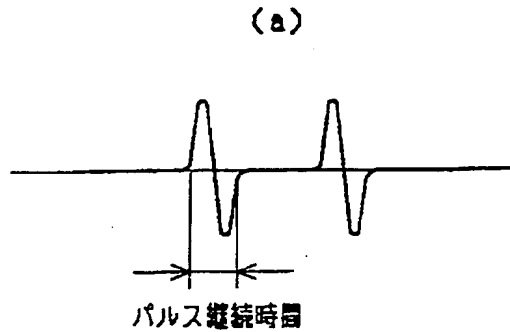


【図 6】

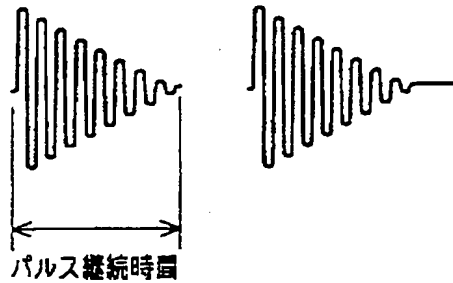




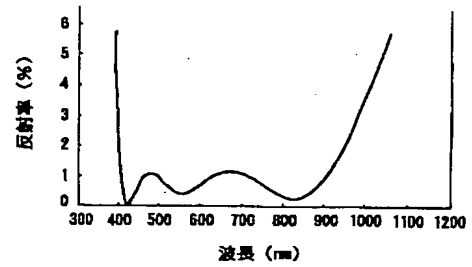
【図 4】



(b)



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 C 7/02

// C 0 8 L 101:00

識別記号

F I

C 0 8 L 101:00

G 0 2 B 1/10

テーマコード (参考)

A

F ターム (参考) 2K009 AA05 AA07 AA09 CC03 CC42  
DD03 DD04  
4F006 AA15 AA17 AA20 AA22 AA34  
AA35 AA36 AA37 AB74 AB76  
BA14 CA05 DA01 DA04 DA05  
4K030 AA06 AA09 AA11 BA46 CA07  
CA11 FA03 JA09 JA11 JA14  
JA16 JA18 KA15 KA30 LA01  
LA11 LA24